

플라스마 가공에 의한 섬유제품의 표면 특성 변화

1. 서 언

플라스마는 반응성 기체로서 고전압의 전자기장에 노출될 때 중성의 분자가 활성화된다. 그 결과, 일부 전자는 자유롭게 되고, 가스는 전자, 이온화 원자·분자, 양성자 및 중성자의 혼합 상태가 된다. 플라스마 상태에서 하전된 입자는 높은 전기 전도성을 가지게 된다. 플라스마는 일부 기질의 표면에 화학물질을 증착시키거나(플라스마 중합, 플라스마 그래프트 반응), 일부 화학물질을 제거하여(플라스마 세정, 플라스마 에칭) 개질하는데 사용이 가능하다.

플라스마에 의해 섬유를 개질할 경우, 용수, 화학 약품 및 전기에너지가 절약되기 때문에 플라스마 공정은 많은 양의 폐기물 및 유독성 부산물이 발생되지 않는다. 플라스마 기술은 환경 친화적이며, 다양한 기능성(습윤성, 발수성, 염색성 및 코팅 접착성 등) 증진에 이용될 수 있다. 또한, 플라스마는 전체 물성에는 영향을 주지 않고 표면의 특성만을 변화시키는 것이 가능하다(미세 요철 및 기능화).

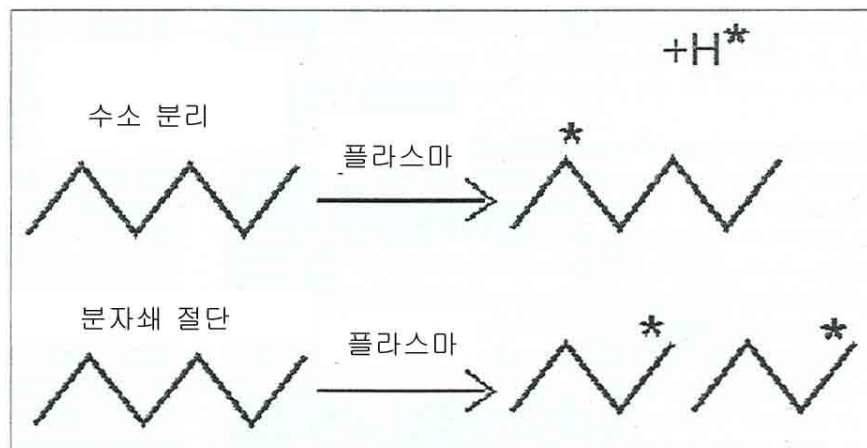
섬유 표면의 개질을 위한 플라스마 처리는 일반적으로 증착 및 비증착 플라스마 방법으로 진행된다. 플라스마 증착은 포화 및 비포화 가스(플루오르화 탄소(fluorocarbons), 헥사메틸 디실라잔(HMDS, Hexamethyl disilazane($\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$)), 에틸렌) 또는 기체(아세톤, 메탄올, 아릴 아민, 아크릴산 등과 같은 단량체)를 이용하여 처리된다. 비증착 플라스마의 경우에는 일부 반응성 에칭 또는 비합성 가스가 이용된다.

2. 본 론

2.1 플라스마 공정의 분류

플라스마 가공은 다음 4가지로 분류될 수 있다: 세정(cleansing), 활성화(activation), 그래프팅(grafting) 및 증착(deposition).

세정 가공에서 산업용 소재의 표면에 존재하는 오일 성분의 유기 오염물질, 기타 생성물 및 부산물을 제거하기 위해 비활성(Ar, He) 및 산소 플라스마(Oxygen Plasmas)를 이용한다. 고분자와 같은 표면의 오염물질은 자유라디칼의 형성에 따른 수소 분자의 제거 및 분자쇄 절단에 의해 제거된다. 이러한 처리는 이온, 자유라디칼, 전자의 영향하에서 이루어지며, 분자쇄의 분자량이 충분히 낮아져 진공상태에서 기화되어 제거될 정도로 삭마 가공을 수행하여 이루어진다.<그림 1>.

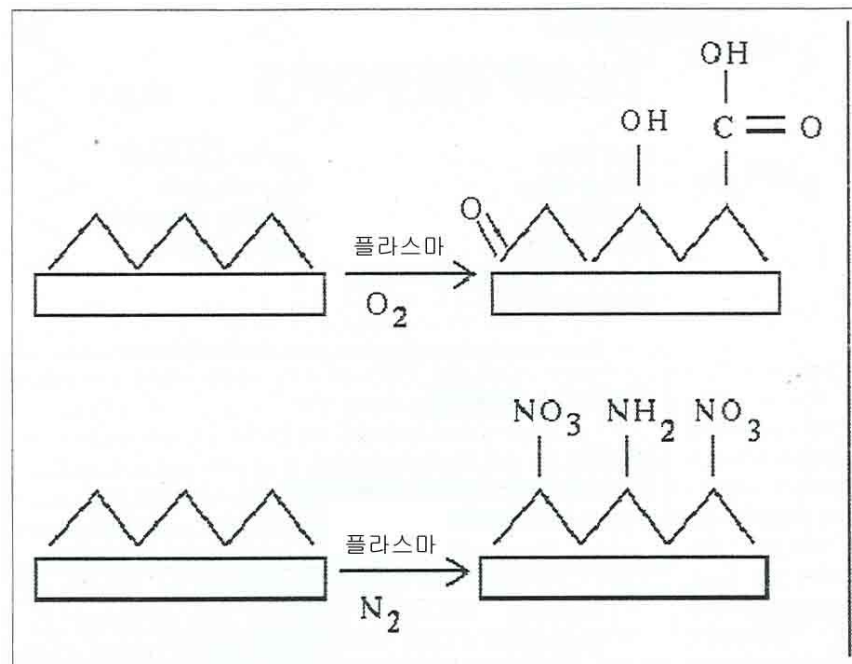


<그림 1> 플라스마에 의한 자유라디칼의 형성.

(플라스마 처리에 의해 고분자 분자쇄로부터 수소를 분리하거나 분자쇄를 절단하는 것이 가능함.)

활성화 플라스마 공정(activation plasma process)은 산소, 암모니아 또는

아산화질소 등과 같은 탄소가 포함되지 않은 가스로 표면을 처리하는 것으로, 처리 시 소재 표면에 다양한 가스의 관능기가 결합된다. 예를 들면, 수산기, 카보닐, 과산화기, 카복실기, 아미노 및 아민기와 같은 관능기를 폴리에틸렌 섬유에 고착시켜 활성화가 가능하다<그림 2>.

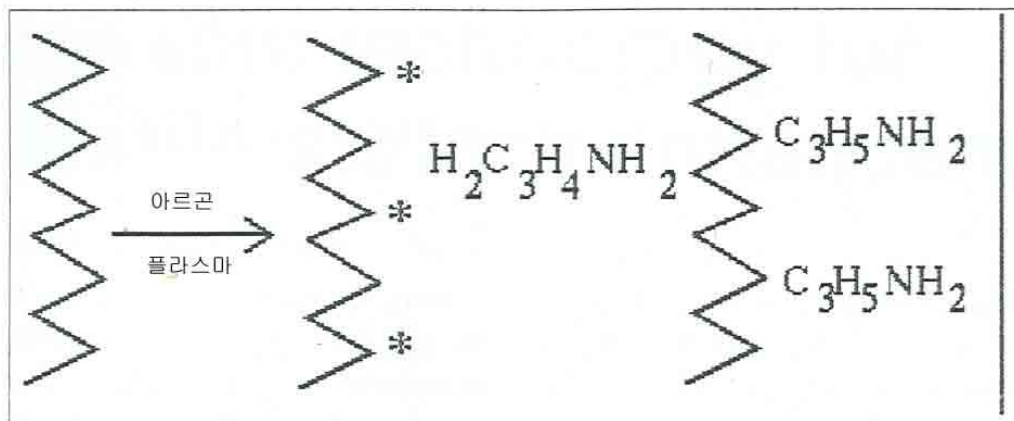


<그림 2> -O, -OH, -COOH, -NO₃, -NH₂와 같은 관능기를 고분자 분자쇄에 존재하는 수소기와 치환하여 표면을 활성화 시킴.

또한, 플라즈마는 물질의 증착을 유도할 수 있다: 보다 혼합된 가스를 공정에서 사용할 경우, 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD, Plasma-enhanced chemical vapour deposition)이 발생할 수 있다. 예를 들면, 메탄 또는 사플루오르화 탄소(carbon tetrafluoride)가 사용될 경우, 가스 자체는 플라즈마 상태에서 분해되고 그 자체가 서로 반응 및 결합하여 중합체를 형성한다. 적정 공정 조건을 선택함으로써 핀홀(pinhole) 결점이 없고 화학적으로 독특한 필름을 소재 표면에 증착시킬 수 있다. 플라즈마 강화 화학 기상

증착은 소재의 표면 특성을 영구히 변화시킨다.

그라프팅 가공시, 아르곤 가스와 같은 비활성가스를 적용할 경우, 많은 자유라디칼이 소재 표면에 형성된다<그림 3>. 만약 자유라디칼과 반응이 가능한 단량체를 챔버에 도입할 경우, 단량체는 그라프트될 것이다. 이 공정은 저압 플라즈마로 처리하나, 그라프팅은 상압 플라즈마 공정에서도 가능하다. 일반적으로 사용되는 단량체로는 아크릴산, 알릴아민(allyl amine) 및 알릴 알코올(allyl alcohol)이 있다.



<그림 3> 소재 표면에서의 단량체의 그라프팅 반응

(아르곤 플라즈마는 분자쇄에 라디칼을 형성시키며, 단량체는 표면에서 그라프팅 된다.)

플라즈마 처리에 의해 소재의 표면 특성을 변화시킬 수 있다. 일반적으로 합성 고분자의 표면은 낮은 습윤성 및 접착성을 지닌다. 플라즈마 처리 후 표면에너지는 증가하여 습윤성 및 접착성이 증진된다. 코팅의 접착성 증진은 다음 방법으로 증진이 가능하다: 오염 물질의 제거, 기질의 표면 에너지 증가 및 그에 따른 습윤성 증진, 접착제 및 잉크와 공유결합이 가능한

반응좌의 형성. 이러한 공유결합에 의해 형성된 기능성은 고분자의 노화현상, 자외선 노출 및 기타 환경적 요인에 대해 거의 영향을 받지 않아 안정적이다.

2.2 섬유가공에 대한 응용

(1) 발수가공 : 면, 폴리프로필렌, 폴리에스터, 아마 및 양모 섬유의 습윤성을 변화시킨 연구는 많이 진행되어 왔다. 산소 플라스마 처리로 면 섬유를 친수화할 경우, 가장 중요한 인자는 처리시간 및 가스 압력이다. 플루오르화 탄소, 탄화수소 또는 플루오르화 탄소/탄화수소로 이루어진 혼합가스는 플라스마 처리에 의한 고분자의 소수성 증진 가공에 사용되고 있다. 산소 및 에어 플라스마(air plasma, 또는 corona 처리) 처리에 비해 플루오르화 탄소 또는 플루오르화 탄소/탄화수소로 이루어진 혼합가스로 처리할 경우, 대기중 노출 시 보다 우수한 내구성을 보인다.

North Caroline State University에 위치한 M. Mc group은 면 데님 원단 표면에 소수성을 증진시키기 위해 사플루오르화탄소(CF_4), 헥사플루오르프로필렌(C_3F_6 , Hexafluoropropylene) 약제를 사용하여 저압 저온 플라스마 가공하였다. 가공 후 원단 표면의 습윤 성능을 평가하기 위해 증류수 물방울을 떨어뜨린 후 망원경으로 섬유 표면과 물방울의 접촉각도를 측정하였다(Sessil drop 방법). 접촉각이 클수록 소수성이 크다. 헥사플루오르프로필렌 플라스마 처리한 경우, 전압 및 노출 시간이 증가할수록 소수성이 증진되었으나, 압력이 클수록 소수성은 감소하였다. 전반적으로, 발호 데님 원단을 플라스마 처리한 경우가 발호 전 원단을 처리한 경우보다 소수성이 높았다.

또한, 플루오르화 탄소와 메탄으로 이루어진 혼합물을 PET 필름 위에 플라스마 처리하여 유사한 결과를 얻은 연구도 있다. 사플루오르화 탄소를

면, 폴리에스터, 실크에 플라즈마 가공하여 소수성을 증진시킨 연구가 있다. 연구에 의하면 면 섬유의 경우 플라즈마 처리 시 다양한 압력 및 처리시간에 따라 접촉각이 처리 전 30° 에서 $90\sim 150^{\circ}$ 로 변화하였다. 폴리에스터의 경우에는 처리 전 105° 에서 $120\sim 155^{\circ}$ 로 변화하였다. 폴리에스터 섬유에 사플루오르화 탄소로 플라즈마 처리할 경우, 섬유 표면에 테플론(Teflon)과 유사한 구조가 형성되어 매우 높은 발수성을 갖게 된다. 나일론 원단에 플루오르화 탄소(CF_4 , C_2F_4 , C_3F_6 , C_6F_{14})를 플라즈마 처리하여 발수성을 증진시킨 연구도 있다. 포화 플루오르화 탄소 플라즈마 처리한 원단이 불포화 플루오르화 탄소 플라즈마 처리 원단보다 발수성에 대한 세탁 내구성이 높다.

헥사메틸디실록산(HMDSO)으로 플라즈마 처리한 경우, 부드러운 표면과 최대 130° 의 접촉각을 가지는 높은 소수성이 부여된다. 헥사메틸디실록산 대신 헥사플루오르 에탄으로 처리한 경우, 표면에는 확실히 플루오르(불소) 화합물이 존재하며, 매우 높은 소수성을 지닌다. 이러한 소수화는 수증기의 이동에는 영향을 주지 않으며, 비표면적의 증가와 연관된 소위 “연꽃잎 효과(Lotus effect ; 표면 위 먼지 입자가 물방울에 의해 쉽게 제거되는 효과)”에 의한 소수성이 부여된다.

(2) 방축가공

플라즈마 처리에 의한 방축가공은 섬유 산업에 적용된 첫번째 상업화 성공 기술로서, 양모 원단에 코로나 처리한 것이다. Thorsen 등은 코로나 처리로 대량의 양모 원단을 처리하여 방축성을 증진시킬 수 있다고 제시한 바 있다.

Hartwig Höcker는 양모 섬유 표면에 플라스마 처리하여 얻은 이중효과에 대해 보고한 바 있다. 표면이 산화되어 소수성 표면이 친수성으로 변화된다. 이러한 화학적·물리적 개질로 인해 양모 톱 섬유의 수축 거동은 감소된다. 처리 후 양모 톱 섬유의 펄팅 수축에 의한 밀도는 0.2 g/cm^3 에서 0.1 g/cm^3 로 변화한다. 또한, 플라스마 처리에 의해 염색 속도, 농색화, 흡진율이 증진된다.

Rakowski 는 경제적·환경적 측면에서 저압 플라스마 처리의 장점에 대해 소개하였다. 그러나 친환경 가공인 효소가공과 더불어 플라스마 방축가공은 상업적인 측면에서 더 많은 연구가 필요하다. 이러한 방축성은 친수성 증진에 기인한 것으로, 플라스마 처리 양모섬유의 표면 위에 부착된 친수성 단량체로 인해 양모섬유의 표면이 보다 높은 평활성 및 접착성을 갖기 때문이다. 상압 플라스마 처리로 저압 플라스마 처리와 같은 효과를 얻을 수 있다(예칭, 표면의 기능화). 양모 원단에 헬륨/아르곤 또는 아세톤/아르곤 혼합물을 이용한 상압 플라스마 처리에 의해 보다 높은 방축성을 얻는 것이 가능하다.

(3) 친수성 증진

플라스마 그래프트 중합의 상용화는 1971 년 Bradley 가 원단의 친수성 증진을 위해 시작한 것이 처음이다. 폴리에스터 원단에 아르곤 플라스마로 표면을 활성화시킨 후 아크릴산 단량체의 균일한 그래프트 중합을 위해 진공 챔버에서 처리하였다. 이러한 처리는 폴리에스터에 습윤성을 부여하며, 흡습성 및 세탁내구성을 증진시킬 수 있다. 면 섬유에 이러한 처리를 할 경우에는 원단의 표면에 보다 부드러운 촉감을 부여할 수 있다. 그러나, 이러한 우수한 결과와 상관없이, 1975 년 이후로는 사용되고 있지 않다.

폴리프로필렌에 장벽 방전(barrier discharge) 또는 코로나 처리할 경우, 현저히 친수성을 증진시키며, 물방울에 대한 접촉각이 90° 에서 55° 로 감소된다. 심지어 2 주 정도의 시간이 지난 후에도 이러한 효과가 지속되며 물방울 접촉각은 60° 가 넘지 않는다. T. Oktem 등은 “인-시튜 플라즈마 중합(in-situ plasma polymerization)”을 이용하여 아크릴산, 아르곤, 물, 공기, 산소로 이루어진 혼합물을 중합하여 폴리에스터 및 폴리아크릴 아마이드(PAM) 원단의 습윤성을 증진시켰다. 인-시튜 플라즈마 중합은 원단의 습윤성을 현저하게 증진시키며, 염색성 및 방오성을 증진시킨다. Grzegorz 등은 에어 플라즈마 처리를 이용하여 폴리에스터의 친수성 증진에 따른 염색성 증진 효과를 보고한 바 있다. 그러나 Wakida 등은 폴리에스터에 산소(O_2) 플라즈마 처리할 경우, 가스압력 및 처리시간이 증가할수록 폴리에스터의 결정성 증진 및 염료 흡진량 감소(소수성 증진)를 보고하였다. P. Sahel 등은 상압 플라즈마 처리하여 폴리프로필렌 소재의 표면을 개질하여 친수성을 증진시켰다.

(4) 난연 가공

플라즈마 처리에 의한 섬유제품의 난연 가공에 대한 연구가 이루어져 왔다. Simiounescu 등은 플라즈마 가공을 이용한 천연 및 합성 섬유의 난연 가공에 대해 연구하였다. 가공 전 단계에서 인 또는 할로겐이 포함된 단량체를 처리한 원단에 질소 가스하에서 저압 플라즈마에 노출시키면 원단 표면에 그래프트 중합이 발생된다. 인 또는 할로겐이 포함된 단량체를 플라즈마 가공으로 그래프트 중합시키면 섬유 제품의 난연성 증진이 가능하다.

Akovali 등은 플라스마 처리로 가교 결합한 결과, 난연성에 부정적인 영향을 주었다. 섬유 표면의 가교결합은 탄화 및 비탄화 부분을 함께 잡고 있어, 연소시 먼저 연소된 층의 열기가 대부분 유지되는 결과를 가져온다. 따라서 많은 열의 소비 없이 섬유 표면에서부터 내부까지 연소성이 증진된다. 플라스마에 의해 고분자 분자쇄가 절단되어 저분자가 될 경우, 난연성은 감소된다.

3. 결 언

플라스마 가공 섬유제품은 우수한 성능 및 견뢰성을 가진다. 미래에는 이러한 고성능 가공이 경제적인 측면에서 중요할 것이다. 섬유 산업에 대한 환경 및 경제적인 제약으로 인해 보다 환경 친화적이며 경제적인 가공이 요구되는 실정이다. 플라스마 처리는 기존 화학적 가공 방법에 비해 친환경적이며, 경제적으로 이점이 있다. 플라스마 가공은 많은 양의 폐기물 및 유독성 부산물을 생산하지 않기 때문에 비용 절감 효과도 있다.